第27卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.4
2015年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2015

Ti_2AlNb合金表面等离子渗铝层的抗高温氧化性能

任蓓蕾 缪 强 梁文萍 王 力 夏金姣 刘 文

南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 211106

摘要: 利用双辉等离子表面冶金技术在Ti_2AlNb合金表面制备渗铝层，测定渗铝样品和空白样品在650，750和850 ℃下空气中的氧化增重动力学数据，通过线性拟合获取试样在不同温度下的氧化速率常数。采用SEM和XRD分析氧化膜的组成与结构。探讨高温下渗铝层提高Ti_2AlNb合金抗高温氧化性能的机理。结果表明：双辉等离子渗Al后，在Ti_2AlNb合金表面形成梯度渗铝层，显著地提高了Ti_2AlNb合金在高温下的抗氧化性能。在各实验温度下，渗铝样品的氧化曲线近似呈抛物线规律，其平均氧化速率都低于所对照的空白样品。在850 ℃氧化100 h后，渗铝样品表面形成致密的保护性富Al_2O_3膜，有效地阻止膜层内部进一步氧化。中间的扩散层也起到保护基体、改善晶间脆性的作用。

关键词: 等离子表面冶金 渗铝 Ti_2AlNb合金 高温氧化

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)04-0363-05

High Temperature Oxidation Properties of Surface Aluminized Layer on Ti_2AlNb Alloy

REN Beilei, MIAO Qiang, LIANG Wenping, WANG Li, XIA Jinjiao, LIU Wen

College of Material Science & Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China

Abstract: Surface aluminized layer was prepared on a Ti_2AlNb alloy by double-glow discharge plasma surface technique. The kinetic data of oxidation mass gain were measured for the alloys with and without aluminized layer at 650, 750 and 850 ℃ respectively, and the oxidation rate constants at different temperatures were determined by the relevant linear fitting. The microstructure and phase composition of the formed oxide scale were analyzed by XRD and SEM. It was found that aluminized layer consisted of compact deposited layer and Al-Ti-Nb diffusion layer. At each temperature, the aluminized alloy exhibited parabolic oxidation kinetics and the oxidation rate constant was lower than that of the blank ones. The aluminized layer significantly improved oxidation resistance of Ti_2AlNb alloy due to the formation of a dense and continuous Al_2O_3-rich scale. The inter-diffusion layer provided protection for the substrate from high temperature oxidation and intergranular embrittlement.

Key words: double-glow plasma surface technology, aluminized layer, Ti_2AlNb alloy, high-temperature oxidation

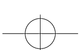
定稿日期: 2014-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51174119/E0418)，南京航空航天大学博士学位论文创新与创优基金项目 (BCXJ14-11)及航空科学基金项目 (2012ZF52071) 资助

作者简介: 任蓓蕾，女，1986年生，博士生

通讯作者: 缪强，E-mail: miaoqiang@nuaa.edu.cn，研究方向为金属腐蚀与防护等离子表面渗金属

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.100



1 前言

Ti_2AlNb合金是在Ti_3Al基础上发展起来的，是Ti-Al系金属间化合物合金中新拓展出的能在600~800 ℃范围内长期使用的更具实用前景的合金体系[1,2]。国内外研究[3-5]表明，Ti_2AlNb合金具有较高的高温屈服强度、高的蠕变抗力和断裂韧性，以及低的缺口敏感性等优点，作为新一代高温结构材料显示出了巨大潜力。然而Ti_2AlNb合金也存在一些性能上的缺陷，使得其应用受到限制，其中最突出的问题是其高温抗氧化性能严重不足。大量的研究与实验表明[6,7]，在超过700 ℃的高温下，Ti_2AlNb合金的抗氧化性能急剧下降。同时，由于高温下N和O的渗入，合金易产生次表层脆化现象，从而导致Ti_2AlNb合金的热稳定性、持久强度、蠕变抗力、疲劳强度等力学性能大大降低。因此，目前Ti_2AlNb合金的有效使用温度不超过550 ℃[8]，不能满足发动机热端部件的工作要求。为了尽快满足航空航天以及国防军工等部门对轻比重、高性能的高温结构材料的迫切需求，Ti_2AlNb合金的高温抗氧化性能的提高与解决已成为关键的工程问题之一。

合金表面施加合适的防护涂层能够提高合金的抗高温氧化性能，并且不会损伤其力学性能。通过双层辉光等离子表面冶金技术在TC4，γ-TiAl和Ti_2AlNb等合金表面制备Cr_2O_3和NiCrAlY等涂层均较好地提高了材料的抗高温氧化性能[9-12]。双层辉光等离子表面冶金技术，是我国学者在离子氮化的基础上独立发明的一种新的金属表面合金化技术[13]。经过双辉等离子表面冶金技术制备的各种涂层具有工艺简单、渗透率快、表面合金元素含量高、与基体结合状况良好、无环境污染等优势，是改善Ti_2AlNb基合金高温性能的理想技术。本实验采用双层辉光等离子表面冶金技术在Ti_2AlNb合金表面制备渗铝涂层，通过对样品进行静态空气中650，750和850 ℃下的恒温氧化实验研究渗铝层对Ti_2AlNb合金抗氧化性能的影响，为该类涂层的高温防护应用提供依据。

2 实验方法

实验所用基体材料为北京钢铁研究总院研制、名义成分为Ti-22Al-25Nb (原子分数，%) 的Ti_2AlNb *O*相合金，合金的化学成分 (质量分数，%) 为：Al 10.82，Nb 42.12，O 0.034，N 0.0054，Ti 余量。经电火花线切割方式加工成15 mm×15 mm×4 mm的片状试样，先用1200目SiC砂纸抛光，丙酮中超声振荡除去油污，然后用蒸馏水洗净，空气中晾干，备用。

使用自制的双层辉光离子渗金属试验装置，该设备主要是由炉体、电源控制柜、真空系统和测温系统组成。试样制备渗铝层的靶材为纯Al，纯度99.999%。实验中使用Ar气为保护气体。Ar气具有较高的溅射能力，而且具有化学惰性，几乎不与金属元素发生反应。双层辉光等离子表面冶金技术的原理及方法见文献[14]。工艺参数为：温度800~850 ℃、处理时间2 h、工作气压30~40 Pa、源极与试样之间距离15 mm、源极电压800~900 V、试样 (阴极) 电压300~400 V。

因为Al的熔点仅为660 ℃，在实验过程中会融化，所以渗铝实验的工件靶材放置方式与一般等离子渗金属实验不同，不能通过直接将铝靶悬挂在工件之上制备渗Al层。本实验采用的放置方式是将铝靶放在石墨坩埚中，置于连接到源极电极杆的托盘上，用连接到阴极电极杆线圈上的钨丝将工件悬挂在铝靶上方，具体方式见图1。采用此方式有利于Al溅射沉积到工件表面，而且融化的Al会有部分蒸发到工件表面，相当于增加了Al的溅射量。

样品置于Al_2O_3坩埚中，分别在650，750和850 ℃ 3种温度下进行恒温氧化实验，保温100 h，每隔10 h取出，冷却，称重。所用称重天平是精度为0.1 mg的BS124S型分析天平。根据称重数据，绘制氧化增重曲线图。氧化后用带能谱(EDS，XMS60S) 的扫描电子显微镜 (SEM，Quanta200) 和X射线衍射仪 (XRD，BurkerD8-ADVANCE) 对样品进行观测分析。

3 结果与讨论

3.1 渗层的形貌和物相组成

图2a和b为等离子表面渗铝层的表面形貌及EDS分析结果。可见，试样表面均匀致密，不存在缝隙孔洞。渗铝层外表层是富铝层，因为Al容易氧化的特性导致富铝层含有少量O。由于实验时温度较高，且Ti的扩散速率较快，因此表面检测到极少量Ti。

图2c和d是等离子表面渗铝层的截面形貌及线

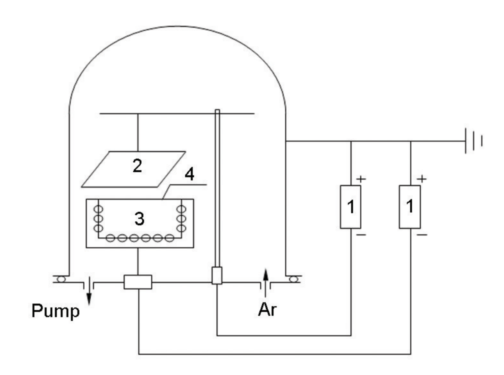


图1 双辉等离子渗铝装置的示意图

Fig.1 Schematic of the double glow plasma aluminizing technology (1-regulated power supply, 2-cathode (substrate), 3-cathode (target material), 4-graphite crucible)

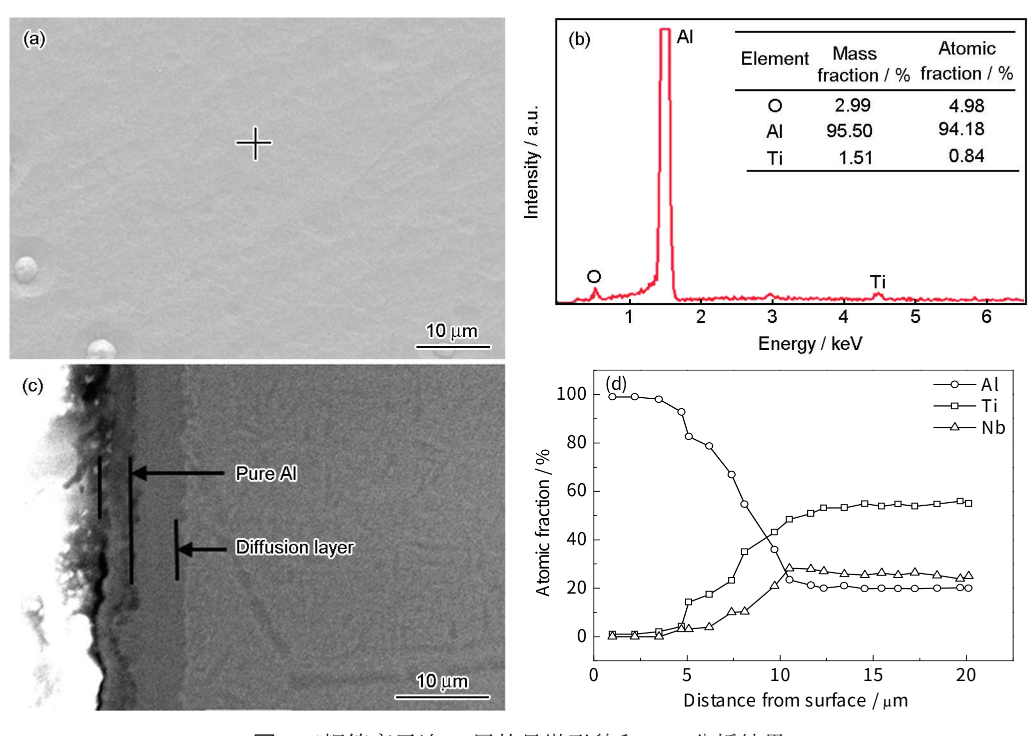


图2 双辉等离子渗Al层的显微形貌和EDS分析结果

Fig.2 SEM morphologies and EDS analysis of double glow plasma (DGP) aluminized layer: (a) surface morphology, (b) EDS result of coating surface, (c) cross section, (d) EDS line scans

扫描的分析结果。结果表明，Ti_2AlNb合金表面等离子渗铝后形成了明显的合金渗层，渗层与基体之间过渡层清晰可见，且过渡区组织致密，厚度均匀，与基体间界面平整，无明显空洞、裂纹等影响渗层与基体间结合力的缺陷存在。由线扫描结果可知，渗层的有效厚度达到10 μm以上，根据元素成分将其分成两层：外层3 μm区域成分为纯Al；内层Al浓度呈梯度下降，Ti和Nb成分缓慢上升至基体成分。结合截面形貌判断，外层为纯Al层，内层为扩散层。对于扩散层而言，其元素浓度的梯度分布呈典型的物理冶金结合元素分布特点。这种冶金结合界面对于缓解组织应力、热应力及提高合金渗层韧性均有利[15]。

渗层相结构的XRD衍射结果见图3。由图可知，渗铝层表面主要由纯Al相和Al_3Ti相组成，还有少量Al_3Nb。实际上，由于高能量X射线穿透能力强，XRD谱线显示的是表层以下数微米区域的物相特征，对于本实验而言，恰好是纯Al层与合金扩散层界面区域，所以，XRD显示的物相不仅是纯Al层，也包含合金扩散层。

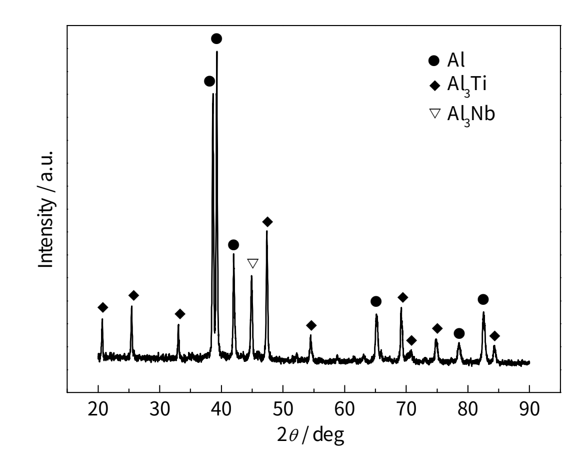


图3 双辉等离子渗铝层的XRD谱

Fig.3 XRD pattern of DGP aluminized layer

3.2 氧化动力学曲线

图4为渗铝样品和空白样品在650，750和850 ℃静态空气中恒温氧化100 h后的氧化动力学曲线。各样品的氧化增重均随氧化时间的延长而增加。在各实验温度下，渗铝样品的氧化增重都低于所对照空白样品的氧化增重。在各氧化初期，空白样品与渗铝样品氧化增重趋势明显，但随着实验的进行，空白样品增重明显大于渗铝样品，改性层有效地提高了Ti_2AlNb合金的抗氧化性能。

空白样品在850 ℃下氧化时，前10 h表面迅速生成氧化膜，试样增重明显，随着时间的延续，氧化膜的厚度不断增加，虽然氧化膜是由TiO_2，Al_2O_3，Nb_2O_5，$AlNbO_4$，Nb_2TiO_7和$AlNb_2$等组成(图5)，但仍具有一定的阻挡O渗入的能力，降低O的扩散速率，使氧化增重曲线变的相对平缓。当氧化60 h时，由于Ti从基体向表面扩散的速率较快，氧化产物以TiO_2为主。TiO_2为n-型半导体，其生长受氧空位向外扩散控制。这种扩散将导致氧化膜的开裂，裂纹

促使合金基体的氧化加深，长时间氧化后氧化膜变得疏松，出现孔洞，甚至剥落，氧化膜破损局部剥落后导致氧化加剧[16]。渗铝样品氧化前期，表面富铝层迅速氧化生成氧化膜而造成样品增重明显，当表面铝层氧化形成连续的Al_2O_3后，氧化膜阻碍渗层内部进一步的氧化，样品增重趋势变缓，氧化曲线近似呈抛物线规律。

为了进一步明确Ti_2AlNb合金和带有渗铝层的样品在相应温度下的氧化动力学特征，将氧化增重和时间的关系按照高温氧化抛物线规律表达为[17]：

$$x^2 = kt \tag{1}$$

其中，x为氧化增重，k为抛物线速率常数，t是氧化时间。x和t构成抛物线函数关系，则x^2和t构成线性函数关系，其斜率k为抛物线速率常数。

应用Origin软件自带的曲线拟合功能对图4中的各条曲线进行拟合，拟合方程的形式为Y^2=A+BX，Y代表单位面积氧化增重，X代表氧化时间，则

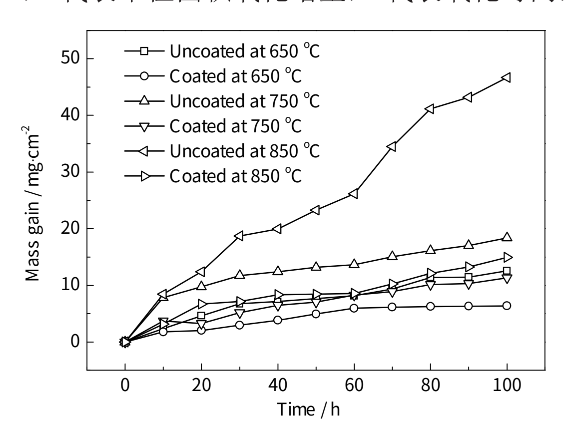


图4 Ti_2AlNb及渗铝后的Ti_2AlNb在650，750和850 ℃下的氧化动力学曲线

Fig.4 Oxidation kinetics of Ti_2AlNb and aluminized Ti_2AlNb at 650 ℃, 750 ℃ and 850 ℃

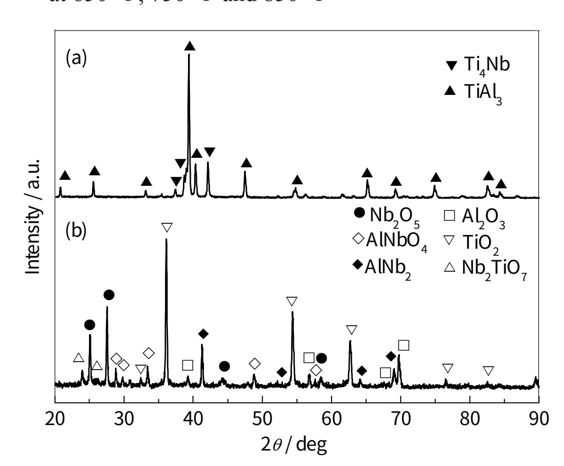


图5 850 ℃氧化100 h后渗铝样品和空白样品的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of aluminized (a) and blank (b) samples oxidized for 100 h at 850 ℃

B为抛物线速率常数，拟合结果列于表1。分析拟合结果可知，3个温度下都是涂层样品的平均氧化速率常数明显低于空白样品。在650，750和850 ℃下，空白样品的平均氧化速率常数分别是涂层样品的3.2倍，2.3倍，和11.2倍。这一结果说明渗铝层的存在降低了合金的高温氧化速率，尤其是显著地提高了Ti_2AlNb合金在850 ℃下的抗氧化性能。

3.3 氧化膜的物相和形貌分析

图5为样品在850 ℃恒温氧化100 h后，氧化膜的XRD谱。空白样品经氧化后出现金红石型TiO_2，Al_2O_3，Nb_2O_5，$AlNbO_4$，Nb_2TiO_7和$AlNb_2$，其中TiO_2的衍射峰强度最高，Al_2O_3和Nb_2O_5次之。富铌的氧化物如$AlNbO_4$和Nb_2TiO_7在氧化膜中是非保护性的，它们的存在会抑制保护性Al_2O_3的生成。从渗铝涂层样品氧化膜物相分析中可见，氧化后主要产物是$TiAl_3$，还含有少量Ti_4Nb。

图6为渗铝样品和空白样品在850 ℃下氧化100 h后的表面和截面形貌。对于空白样品，氧化层表面由大量粗大的四方形晶粒及少量的细小晶粒组成。EDS分析表明表层主要是富Ti的氧化物，并随氧化时间的延长而粗化。这种氧化物呈层状生长，疏松多孔，且随氧化时间的延长，表面出现开裂和剥落。渗铝样品氧化后表面平整，基本保持原貌，且未产生裂纹。EDS分析显示较暗的区域的主要成分是Al，较亮的区域主要是富铝氧化物，说明高温氧化100 h后Al并未被完全氧化成Al_2O_3，富铝层还可以为表面生成致密的Al_2O_3膜提供充足地Al源，很好的阻挡了O对基体的侵蚀。

由截面形貌可知，空白样品氧化膜的厚度均高于渗铝样品，空白样品氧化膜厚度约在15 μm，而渗铝样品为10 μm。空白样品氧化后生成厚而疏松的氧化物 (TGO) 层，EDS分析表明该TGO是Ti，Al和Nb的混合氧化物。氧化层与基体之间有断层，存在

表1 空白样品和涂层样品在650, 750和850 ℃下氧化增重与时间的拟合关系

Table 1 Fitting oxidation kinetics of blank and coated Ti_2AlNb at 650, 750 and 850 ℃ in air

Sample	Oxidation temperature / ℃	Fitting equation
Blank sample	650	Y^2=−9.2176+1.5549X
Coated sample	650	Y^2=−1.7978+0.4866X
Blank sample	750	Y^2=24.1878+3.0074X
Coated sample	750	Y^2=−7.3174+1.2862X
Blank sample	850	Y^2=−291.0161+22.4199X
Coated sample	850	Y^2=−11.6916+1.9971X

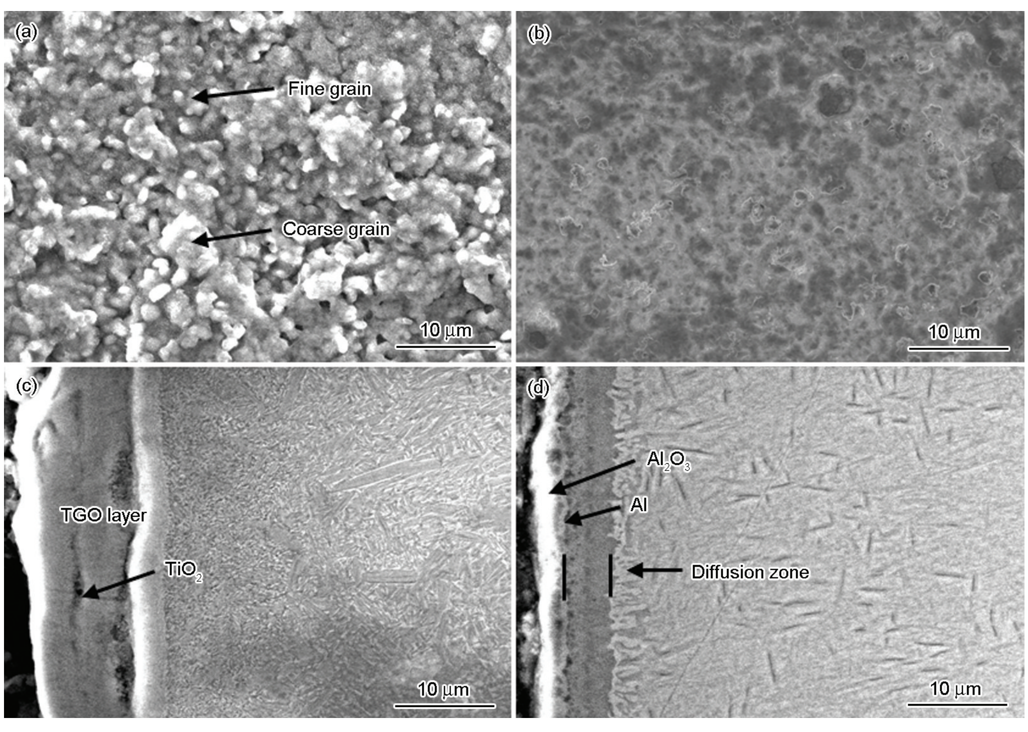


图6 850 ℃氧化100 h后氧化膜的表面和截面形貌

Fig.6 Surface morphologies (a, b) and cross sections (c, d) of blank (a, c) and aluminized (b, d) samples after oxidation at 850 ℃ for 100 h

间隙，结合较差。这是因为O和N易通过疏松的氧化层向内部扩散，导致次表层发生脆化现象[6,8]。氧化后的渗铝样品的截面形貌显示，随氧化时间的延长，表层不断生成Al_2O_3，阻碍O_2向内部扩散。中间扩散层厚度保持不变，与基体冶金结合。

4 结论

(1) 采用双辉等离子表面冶金技术中在Ti_2AlNb合金表面形成梯度渗铝层，显著提高合金在650，750和850 ℃条件下的抗高温氧化性能。

(2) 在各实验温度下，渗铝样品的氧化曲线近似呈抛物线规律，其平均氧化速率均低于所对照的空白样品。

(3) 渗铝层抗高温氧化性能优异的原因主要是在表面形成致密的保护性富Al_2O_3膜，有效地阻止渗层内部进一步氧化。

参考文献

[1] 陈国良. 新型金属材料 (一) [J]. 上海金属, 2002, 24(4): 1

[2] 梁晓波, 李世琼, 程云君等. Ti-22Al-25Nb合金的热稳定性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 100

[3] Banerjee D, Gogia A K, Nandy T K, et al. A new ordered orthorhombic phase in a Ti_3Al-Nb alloy [J]. Acta Met., 1988, 36: 871

[4] Dey S R, Suwas S, Fundenberger J J, et al. Evolution of crystallographic texture and microstructure in the orthorhombic phase of a two-phase alloy Ti-22Al-25Nb [J]. Intermetallics, 2009, 17: 622

[5] Rowe R G. The mechanical properties of titanium aluminide near Ti-25Al-25Nb. In: Kim Y-W. Boyer R R eds.: Microstructure/Property Relationship in Titanium Aluminides and Alloys [M]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1991: 387

[6] Leyens C, Gedanitz H. Long-term oxidation of orthorhombic alloy Ti-22Al-25Nb in air between 650 and 800 ℃ [J]. Scr. Mater., 1999, 4: 901

[7] Ralison A, Dettenwanger F, Schütze M. Oxidation of orthorhombic Ti_2AlNb alloys at 800 ℃ in air [J]. Mater. Corros., 2000, 51: 317

[8] Ralison A, Dettenwanger F, Schütze M. Oxidation of orthorhombic Ti_2AlNb alloys in the temperature range 500~1000 ℃ in air [J]. Mater. High Temp., 2003, 20: 607

[9] Wei D B, Zhang P Z, Yao Z J, et al. Oxidation of double-glow plasma chromising coating on TC4 titanium alloys [J]. Corros. Sci., 2013, 66: 43

[10] Wu H Y, Zhang P Z, Wang L, et al. The role of process parameters in plasma surface chromising of Ti2AlNb-based alloys [J]. Appl. Surf. Sci., 2009, 256: 1333

[11] Wei D B, Zhang P Z, Yao Z J, et al. Cyclic oxidation behavior of plasma surface chromising coating on titanium alloy Ti-6Al-4V [J]. Appl. Surf. Sci., 2012, 261: 800

[12] Xu J, Jiang S Y, Wang Y, et al. Influence of Cr alloying on the cyclic oxidation behavior of nanocrystalline $(Mo_xCr_{1-x})_5Si_3$ films at 800 ℃ in air [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2010, 2(1): 301

[13] Xu Z. A novel plasma surface metallugy: Xu-Tec process [J]. Surf. Coat. Technol., 1990, 44: 1065

[14] 高原, 徐晋勇, 高清等. 双层辉光离子渗金属技术特点 [J]. 中国工程科学, 2008, 2: 26

[15] 吴红艳, 张平则, 李建亮等. Ti_2AlNb基合金表面渗铬层结构及其摩擦学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1656

[16] Kofstad P. High Temperature Corrosion [M]. Essex: Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1988

[17] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 15

